

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-301322

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/029

(21)Application number : 05-084521

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1993

(72)Inventor : SATO MASAHICO
KAWABATA MASAMI
SUMIYOSHI IWAO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUMETRIC HOLOGRAM RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the photosensitive compsn. which affords a hologram having excellent performance.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. for volumetric hologram recording to be used for recording the interference fringes generated by interference of a laser or light having an excellent coherence property as fringes of different refractive indices contains the respective components; (a) a radical polymerizable compd. which has 9, 9-diaryl fluorene skeleton and is liquid at ordinary temp., (b) a compd. which is selected from a group of a cation polymerizable compd., a radical polymerizable compd. without having the 9, 9-diaryl fluorene skeleton and a plasticizer and is compatible with the component (a) and (c) a photoradical polymn. initiation system which is photosensitive to the laser beam of a specific wavelength or the light having the excellent coherence property and polymerizes the component (a). The average refractive index of the component (a) of the photosensitive compsn. mentioned above is higher than the average refractive index of the component (b).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2849021

[Date of registration] 06.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-301322

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027				
7/028				
7/029				

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-84521

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 佐藤 晶彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 川畑 政巳

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 住吉 岩夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 蓀 (外2名)

(54)【発明の名称】 体積ホログラム記録用感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた性能を有するホログラムを与える感光性組成物の提供。

【構成】 レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞を屈折率の異なる縞として記録するのに使用される体積ホログラム記録用感光性組成物に於いて、該組成物が、

(a) 9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物

(b) カチオン重合性化合物、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有さないラジカル重合性化合物、可塑剤の群から選ばれる成分(a)と相溶する化合物

(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(a)を重合させる光ラジカル重合開始剤系

の各成分を含み、かつ成分(a)の平均の屈折率が成分(b)の平均の屈折率より高いことを特徴とする、体積ホログラム記録用感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞を屈折率の異なる縞として記録するのに使用される体積ホログラム記録用感光性組成物に於いて、該組成物が、

(a) 9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物

(b) カチオン重合性化合物、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有さないラジカル重合性化合物、可塑剤の群から選ばれる成分(a)と相溶する化合物

(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(a)を重合させる光ラジカル重合開始剤系

の各成分を含み、かつ成分(a)の平均の屈折率が成分(b)の平均の屈折率より高いことを特徴とする、体積ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】 成分(b)が常温で液状の化合物である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 成分(b)がカチオン重合性化合物であり、前記該特定波長の光に対しては低感光性で、別の波長の光に感光して成分(b)を重合させる光カチオン重合開始剤系(d)をさらに含有する、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 前記光ラジカル重合開始剤系(c)に含有される増感剤がシアニン系色素である、請求項1または2記載の組成物。

【請求項5】 前記光ラジカル重合開始剤系(c)に含有される活性ラジカル発生化合物がジアリールヨードニウム塩である、請求項1または2記載の組成物。

【請求項6】 高分子結合剤をさらに含有する、請求項1または2記載の組成物。

【請求項7】 支持体上に塗布された請求項3記載の体積ホログラム記録用感光性組成物に対し、光ラジカル重合開始剤系(c)が感光するレーザー光又はコヒーレンス性の優れた光を照射し、次いで光カチオン重合開始剤系(d)が感光する上記レーザー光又はコヒーレンス性の優れた光とは別の波長の光を照射する、ことを特徴とする体積ホログラムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、体積ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いた体積ホログラムの製造法に関する。より詳しくは本発明は、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び透明性などに優れたホログラムを与える体積ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いてホログラムを容易に製造できる体積ホログラムの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホログラムは波長の等しい2つの光(物体光と参照光)を干渉させて物体光の波面を干渉縞とし

て感光材料に記録したもので、このホログラムに元の参照光と同一条件の光を当てると干渉縞による回折現象が生じ、元の物体光と同一の波面が再生できる。

【0003】 干渉縞の記録形態によりホログラムはいくつかの種類に分類されるが、近年、干渉縞を記録層内部の屈折率差で記録するいわゆる体積ホログラムが、その高い回折効率や優れた波長選択性により、三次元ディスプレイや光学素子などの用途に応用されつつある。

【0004】 このような体積ホログラムを記録する感光材料としては、従来から芸術分野で使用されているハロゲン化銀や重クロム酸ゼラチンを使用したものが一般的である。しかしながら、これらは、湿式現象や煩雑な現象定着処理を必要とすることからホログラムを工業的に生産するには不適であり、記録後も吸湿などにより像が消失するなどの問題点を有していた。

【0005】 上記の従来技術の問題点を克服するために、フォトポリマーを使用して単純な乾式処理だけで体積ホログラムを作製することが米国特許第3,658,526号、同第3,993,485号などで提案されている。また、フォトポリマーによるホログラムの推定形成メカニズムについても、「応用光学(APPLIED OPTICS)」(B. L. プース(B. L. Booth), 第14巻, No. 3, PP593-601(1975)及びW. J. トムリンソン(W. J. Tomlinson), E. A. チャンドロス(E. A. Chandross)など, 第15巻, No. 2, PP534-541(1976)]などで考案されている。しかし当初のこれらの技術は、特に重要な性能である屈折率変調という点で前述の従来技術には及ばなかった。

【0006】 その改良技術として、例えば米国特許4,942,102号や同第4,942,112号や特開平3-249685号や特願平4-67021号が提案されているが、これらは、屈折率変調能を向上させるために高屈折率ラジカル重合性化合物を非反応性の可塑剤もしくはラジカル重合性化合物もしくはカチオン重合性化合物と組み合わせるが、その際、高屈折率ラジカル重合性化合物に塩素、臭素、硫黄などの高屈折率に寄与する原子を含む化合物を使用する。この場合、高屈折率ラジカル重合性化合物の非反応性の可塑剤もしくはカチオン重合性化合物に対する相溶性が悪い場合が多く、組成物の溶解不良、感光材料の白濁などの問題点があった。また、高屈折率ラジカル重合性化合物に塩素、臭素、硫黄などの高屈折率に寄与する原子を含まない化合物を用いた場合、十分な屈折率変調が得られないという問題を有していた。

【0007】 一方、特開平5-32807号には上記のような原子を含まない高屈折率ラジカル重合性モノマーとして9,9-ジアリールフルオレン骨格を有するエポキシアクリレートが開示されている。しかしながら、これらは常温で固体であるため感光材料が白濁し、十分な

光透過性が得られない問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、回折効率、波長選択性、屈折率変調、透明性に優れたホログラムを与える体積ホログラム記録用感光性組成物及びそれを用いてホログラムを容易に製造できる体積ホログラムの製造法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉によって生じる干渉縞を屈折率の異なる縞として記録するのに使用される体積ホログラム記録用感光性組成物に於いて、この組成物が、

(a) 9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物

(b) カチオン重合性化合物、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有さないラジカル重合性化合物、可塑剤の群から選ばれる成分(a)と相溶する化合物

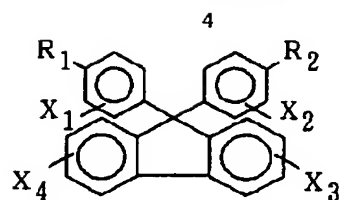
(c) 特定波長のレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に感光して成分(a)を重合させる光ラジカル重合開始剤系

の各成分を含み、かつ成分(a)の平均の屈折率が成分(b)の平均の屈折率より高いことを特徴とする、体積ホログラム記録用感光性組成物を提供する。成分(b)としては、カチオン重合性化合物の使用が可能で、この場合、前記該特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光して成分(b)を重合させる光カチオン重合開始剤系(d)をさらに含有する。

【0010】さらに本発明は、支持体上に塗布された体積ホログラム記録用感光性組成物に対し、光ラジカル重合開始剤系(c)が感光するレーザー光又はコヒーレンス性の優れた光を照射し、次いで光カチオン重合開始剤系(d)が感光する上記レーザー光又はコヒーレンス性の優れた光とは別の波長の光を照射することを特徴とする体積ホログラムの製造法を提供する。本発明に用いられる9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物(a)は分子中に少なくとも一つのエチレン性不飽和二重結合を有するものを用いる。また、ラジカル重合性化合物(a)の平均の屈折率は成分(b)のそれよりも高く、0.02以上高いことが好ましい。ラジカル重合性化合物(a)の平均の屈折率が成分(b)のそれ以下の場合、屈折率変調が不十分となり好ましくない。9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物(a)は式

【0011】

【化1】



【0012】R₁, R₂: 少なくともどちらか一方の末端には、アクリロイル基またはメタクリロイル基などのラジカル重合性基を有し、この基とベンゼン環は少なくとも1つのオキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、ウレタン結合、アミド結合などを介して結合している。

X₁~X₄の具体例: H, アルキル基(C₁~C₄), アルコキシ基(C₁~C₄), アミノ基, ジアルキルアミノ基, 水酸基, カルボキシ基, ハロゲン基などで表される。

【0013】これらの中で特にR₁, R₂においてアクリロイル基またはメタクリロイル基がオキシエチレン鎖またはオキシプロピレン鎖を介してベンゼン環と結合しているものが好ましい。それらの具体例としては、9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシトリエトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシテトラエトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジメチル)フルオレンおよび上記の「アクリロキシ」を「メタクリロキシ」に変えた化合物などがある。

【0014】9,9-ジアリールフルオレン骨格を有するラジカル重合性化合物(a)はこれらによって限定されるものではない。これらの1種以上を混合して使用してよい。

【0015】本発明で用いられる成分(b)としては成分(a)と相溶し、なおかつ前述のように平均の屈折率が成分(a)の平均の屈折率より低いものが用いられるが、特に常温で液状のものが好ましい。成分(b)に常温で液状のものをを用いることによって成分(a)の光ラジカル重合を終始比較的低粘度の組成物中で行うことができ、これにより成分(a)の拡散移動が助長されてより大きい屈折率変調が得られる。さらに成分(b)としてはカチオン重合性化合物の使用が好ましい。カチオン重合性化合物を使用した場合、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光とは別の波長の光を照射することにより光カチオン重合開始剤系(d)が分解されカチオン重合性化合物が重合するため、皮膜強度に優れたホログラムの作製が可能である。本発明で用いられるカチオン重合性化合物はレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射(以下、第一露光と言う)によってラジカル重合性化合物(a)を

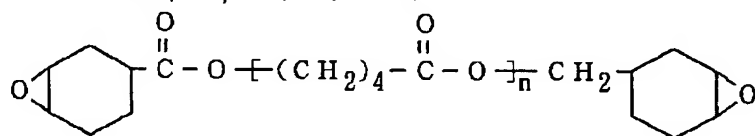
重合させた後、その次に行う全面露光(以下、後露光という)によって組成物中の光カチオン重合開始剤系(d)が分解して発生したブレンステッド酸あるいはルイス酸によってカチオン重合するものである。そのようなカチオン重合性化合物としては、例えば、「ケムテク・オクト(Chemtech.Oct.)」[J.V.クリベロ(J.V.Crivello),第624頁(1980)],特開昭62-149784号公報、日本接着学会誌[第26巻,No. 5,PP179~187(1990)]などに記載されているような化合物が挙げられる。

【0016】カチオン重合性化合物の具体例としては、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロー*

*ルバーフルオロヘキサジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スビロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、及び式

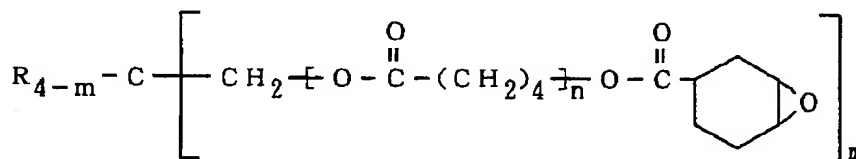
【0017】

【化2】



【式中、nは1~5の整数。】

及び、



【式中、mは3若しくは4であり、Rはエチル若しくは

ヒドロキシメチル基であり、nは前記と同意義。】

【0018】で表される化合物が挙げられ、これらの一種以上を使用してよい。

【0019】また、成分(b)として9,9-ジアリールフルオレン骨格を有しないラジカル重合性化合物の使用が可能である。9,9-ジアリールフルオレン骨格を有しないラジカル重合性化合物の具体例としては、イソアミルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコール

アクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジブレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、トリエ

チレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、3-アクリロキシグリセリンモノメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、n-ブトキシエチルメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、アリルジグリコールカーボネートなどがある。成分(b)に9,9-ジアリールフルオレン骨格を有しないラジカル重合性化合物を用いた場合、他の成分(b)もしくは後述の高分子結合剤を併用することが好ましい。前記以外の成分(b)としては、成分(a)と相溶する可塑剤が挙げられる。可塑剤の具体例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル及びリン酸トリクレシルのようなリン酸エステル;フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルドデシル、フタル酸ジイソデシル及びフタル酸ブチルベンジルのようなフタル酸エステル;オレイン酸ブチル及びグリセリンモノオレイン酸エステルのような脂肪族一塩基酸エステル;アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル及びセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルのような脂肪族二塩基酸エステル;ジエチレングリコールジベンゾエート及びトリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートのような二価アルコ

ールエステル;アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート及びアセチルクエン酸トリブチルのようなオキシ酸エステル;塩化パラフィン;塩素化ビフェニル;2-ニトロビフェニル;ジノニルナフタレン;0-トルエンスルホンエチルアミド;P-トルエンスルホンエチルアミド;ショウ脳及びアビエチン酸メチルなどがある。

【0020】本発明に使用する光ラジカル重合開始剤系(c)は、ホログラム作製のための第1露光によって活性ラジカルを生成し、その活性ラジカルが、本発明の構成成分の1つである上記ラジカル重合性化合物(a)を重合させるような開始剤系であればよい。そのような光ラジカル重合開始剤系(c)としては、例えば米国特許第4,766,055号、同第4,868,092号、同4,965,171号、特開昭54-151024号公報、同58-15,503号公報、同58-29,803号公報、同59-189,340号公報、同60-76735号公報、特開平1-28715号公報、特願平3-5589号及び「ブローディングス・オブ・コンファレンス・オン・ラジエーション・キュアリング・エイジア」(PROCEEDINGS OF CONFERENCE ON RADIATION CURING ASIA)(P. 461~477, 1988年)等に記載されている公知な開始剤系が使用出来るがこの限りでない。

【0021】尚、本明細書中「開始剤系」とは、一般に光を吸収する成分である増感剤と活性ラジカル発生化合物や酸発生化合物を組み合わせる用いることが出来る、ことを意味する。光ラジカル重合開始剤系における増感剤は可視レーザー光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、最終的なホログラムに無色透明性が要求される場合(例えば、自動車等のヘッドアップディスプレイとして使用する場合)の増感剤としては、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなシアニン系色素の使用が好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解しやすいため、本発明における後露光、または室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することでホログラム中の色素が分解されて可視域に吸収を持たなくなり、無色透明なホログラムが得られる。シアニン系色素の具体例としては、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-9-エチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、アンヒドロ-3-カルボキシメチル-3',9'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3',9-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニン・ヨウ素塩、2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)]-1-ブローベニル]-6-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)]

エチリデンイミノ]-3-エチル-1,3,5-チアジアゾリウム・ヨウ素塩、2-[[3-アリル-4-オキソ-5-(3-n-プロピル-5,6-ジメチル-2-ヘンゾチアゾリリデン)-エチリデン-2-チアゾリニリデン]メチル]3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリニウム・ヨウ素塩、1,1',3,3,3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドトリカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3'-ジエチル-2,2'-チアトリカルボシアニン・過塩素酸塩、アンヒドロ-1-エチル-4-メトキシ-3'-カルボキシメチル-5'-クロロ-2,2'-キノチアシアニンベタイン、アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジスルホプロピルオキサカルボシアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩が挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0022】シアニン系色素と組み合わせて用いてもよい活性ラジカル発生化合物としては、上記の特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなジアリールヨードニウム塩類、あるいは2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類が挙げられる。高い感光性が必要なときは、ジアリールヨードニウム塩類の使用が特に好ましい。上記ジアリールヨードニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムなどのクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸塩、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸塩などが例示される。又2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類の具体例としては、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが例示される。

【0023】本発明で用いられる光カチオン重合開始剤系(d)は、第1露光に対しては低感光性で、第1露光とは異なる波長の光を照射した後露光に感光してブレンステッド酸あるいは、ルイス酸を発生し、これらが前記のカチオン重合性化合物(b)を重合させるような開始剤系であればよいが本発明においては、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の照射でラジカル重合性化合物を重合する間は常温液状のカチオン重合性化合物がほとんど反応しないまま存在することが好ましく、これによって従来技術よりも大きい屈折率変調が得られると考え

られる。したがって、光カチオン重合開始剤系としては第1露光の間はカチオン重合性化合物を重合させないものが特に好ましい。光カチオン重合開始剤系(d)としては、例えば「UV硬化;科学と技術(UV CURING: SCIENCE AND TECHNOLOGY)」(pp. 23~76, S. ピーター・バーバス(S. PETE RPAPPAS)編集、ア・テクノロジー・マーケティング・パブリケーション(A TECHNOLOGY MARKETING PUBLICATION))及び「コメンツ・インオーグ. ケム. (Comments Inorg. Chem.)」(B. クリングルト, M. リーディーカー及びA. ロロフ(B. KLINGERT, M. RIEDIKER and A. ROLOFF), 第7巻, No. 3, pp 109-138(1988))などに記載されているものが挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0024】本発明で用いられる特に好ましい光カチオン重合開始剤系(d)としては、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類あるいは鉄アレン錯体類等を挙げるができる。

【0025】光カチオン重合開始剤系(d)としてのジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては、前記光ラジカル重合開始剤(c)で示したヨードニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネートおよびヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸塩、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸塩などが挙げられる。トリアリールスルホニウム塩類で好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウム、4-ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-チオフェニルトリフェニルスルホニウムなどのスルホニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネートおよびヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸塩、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸塩などが挙げられる。

【0026】本明細書に於て、レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光に対して「低感光性」の光重合開始剤系(d)とは、以下の条件で熱分析を行ったときの当該光カチオン重合開始剤系(d)によって開始された光重合に起因するDSC値の最大値が測定試料1mg当り500μW以下で0μWを含むものをいう。

測定装置: セイコー電子工業(株)製SSC5200H熱分析システムにおいて示差熱量計DSC220と光源装置UV-1を使用

測定試料: 対象となる光カチオン重合開始剤系(d)をユニオンカーバイト社製UVR-6110(カチオン重合性化合物)に対して3wt%溶解させることにより調製(有機溶剤を加えて溶解させた後に有機溶剤を蒸発させてもよい。)

照射光：干渉フィルター(半値幅約10nm)を使用してレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光と同程度の波長に調節した光を200mJ/cm²照射

【0027】本発明の感光性組成物には、必要に応じて高分子結合剤、熱重合防止剤、シランカップリング剤、着色剤などを併用してよい。高分子結合剤は、ホログラム形成前の組成物の成膜性、膜厚の均一性を改善する場合や、レーザー光あるいはコヒーレンス性の優れた光の照射による重合で形成された干渉縞を後露光までの間、安定に存在させるために使用される。高分子結合剤は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性組成物と相溶性のよいものであれば良く、その具体例としては塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、アセチルセルロースなどが挙げられる。高分子結合剤は、その側鎖または主鎖にカチオン重合性基などの反応性を有していても良い。

【0028】本発明の感光性組成物の組成に於いて、組成物全重量に対し、成分(a)は5～80wt%(特に30～60wt%)、成分(b)は10～80wt%(特に30～60wt%)、光ラジカル重合開始剤系(c)は0.3～8wt%(特に1～5wt%)及び光カチオン重合開始剤系(d)は0.3～8wt%(特に1～5wt%)がそれぞれ好ましい。

【0029】本発明の感光性組成物は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分(a)～(d)および任意成分をそのままもしくは必要に応じて溶媒(例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒)を配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製できる。

【0030】本発明のホログラムの製造において記録層は上記感光性組成物を通常の方法によりガラス板、ポリエチンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、アクリル板などの透明な支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥することにより形成することができる。塗布量は適宜選択されるが、例えば乾燥塗布量が1g/m²～50g/m²であってよい。さらに通常は、この記録層の上に保護層としてポリエチンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどを設けて使用される。このように中間層が本発明組成

物による記録層である3層体を作製する別の方法として、例えば、どちらか一方に剥離しやすい処理が施されている2つのポリエチンテレフタレートフィルムの上に記録層を形成しておき、使用時に片方のフィルムを剥離してその面を適当な支持体上にラミネートしてもよい。また例えば2枚のガラス板の間に本発明組成物を注入することもできる。

【0031】このように作製された記録層は、レーザー光やコヒーレンス性の優れた光(例えば波長300～1200nm)による通常のホログラフィー露光装置によって前記ラジカル重合性化合物(a)を重合させてその内部に干渉縞が記録される。本発明の組成物の場合、この段階で、記録された干渉縞による回折光が得られホログラムとすることができる。しかしこの状態ではホログラムの皮膜強度が弱い未反応のまま残っている一部のラジカル重合性化合物ないしさらに成分(b)として加えたラジカル重合性化合物ないしカチオン重合性化合物を重合させるために、後露光としてキセノンランプ、水銀灯、メタルハライドランプなどの光源からの光をホログラムに全面露光し本発明のホログラムが得られる。この際、ラジカル重合性化合物を重合させる場合には光源は光ラジカル重合開始剤系(c)に感光する波長の光を放出するものを使用する必要がある。また、成分(b)として加えたカチオン重合性化合物を重合させる場合には、光ラジカル重合開始剤系(d)に感光する波長の光を放出するものを使用する必要がある。なお、後露光の前に記録層を熱や赤外線処理することで回折効率、回折光のピーク波長、半値幅などを変化させることもできる。

【0032】上記体積ホログラムは、例えばレンズ、回折格子、干渉フィルター、ヘッドアップディスプレイ装置、一般的な三次元ディスプレイ、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器、IDカードなどのメモリ材料、建築用窓ガラス、広告宣伝媒体などに使用できる。

【0033】

【発明の効果】本発明の体積ホログラム記録用感光性組成物により、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び透明性などに優れた体積ホログラムを容易に製造できる。

【0034】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明する。後述の各実施例及び各比較例で示される感光性組成物を用いて、以下の方法で試験板を作製し、露光して各ホログラムを得、この物性評価を以下の方法で行った。

【0035】試験板の作製

所定量の光ラジカル重合開始剤(系)成分(c)と光カチオン重合開始剤(系)成分(d)をジクロロエタン1.5g、メチルエチルケトン1.5gに溶媒に溶解または分散した後、ラジカル重合性化合物(a)、成分(b)及び高分子結合剤などの成分を加え攪拌、濾過を経て感光液を得た。この感光液をアブリケーターを使用して16cm×16cmのガラス

板上に塗布し、60℃5分間乾燥させた。さらにその上に厚さ80μmのポリエチレンフィルム(東燃科学(株) Lupic LI)をラミネート用ローラーを使用してラミネートし、この板を3~4cm角に分割して試験板とした。

【0036】露光

第一露光の一部の場合を除いてアルゴンイオンレーザーの514.5nm光を用いて行った。反射型ホログラムの記録方法の概略図を図1に、透過型ホログラムの場合を図2に示す。一部の場合を除いて、試験板面における1つの光束の光強度は1.0mW/cm²とし、露光は30秒間行った。第一露光終了後、後露光として高圧水銀灯(日本電池(株)製 実験用紫外線照射装置 FL-1001-2)の光をポリエチレンフィルム側から1分間照射した。

【0037】評価

反射型ホログラムの回折効率、島津自記分光光度計UV-2100と付属の積分球反射装置ISR-260によるホログラムの反射率測定から求めた。透過型ホログラムの回折効率は、上記分光光度計によるホログラムの透過率測定から求めた。また、回折効率測定部分の膜厚は、フィッシャー社製膜厚測定器ベータスコープ850を用いて測定した。このようにして得られた回折効率と膜厚の値から、屈折率変調(干渉縞の屈折率変化の半分(の値))を計算して求めた。計算式は「カップルド・ウェーブ・セオリー・フォー・シック・ホログラム・グレーティングス(Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings)[H. コゲルニク(H. Kogelnik), ベル・シスト・テク・J. (Bell Syst. Tech. J.)第48巻、PP2909-2947(1969)]」に記載されているものを用いた。屈折率変調の値は膜厚に依存せず、この値によって屈折率変調能が比較できる。

【0038】以下の各実施例及び各比較例の感光性組成物を調製し、前記の方法で各ホログラムを作製し、前記のようにしてこの評価を行った。

【0039】実施例1~3

ここでは、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物(a)はBPFL-AないしBPFL-Bを使用し、カチオン重合性化合物(b)の種類を変えて反射型ホログラムを作製した例を示す。光ラジカル重合開始剤系(c)としてはDYE-Iとジフェニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルホン酸塩(DPI・CF₃SO₃)の組合せを用いた。光カチオン重合性開始剤系(d)はトリアリールスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート(TPS・SbF₆)を用いた。第一露光は全て514.5nmで30秒間行った。表-1に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。いずれの例においても実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0040】比較例1~3

これらは、実施例1~3に対する比較例であり、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ常温で液状であるラジカル重合性化合物BPFL-Aとカチオン重合性化合物(b)を適正な組合せで使用しなかった場合、反射型ホログラムが全く得られないか、得られても性能が不十分であることを示す例である。表-2に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。

【0041】比較例4~8

これらは、実施例1~3に対する比較例であり、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有さないラジカル重合性化合物あるいは9,9-ジアリールフルオレン骨格を有するが常温で固体であるラジカル重合性化合物を使用した場合、得られた反射型ホログラムの性能が不十分であるか反射型ホログラムが得られなかった例を示す。表-3に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。

【0042】

【表1】

表-1

【0043】

実施例	感光性組成物組成(mg)						溶解・分散に使用した溶媒(mg)	反射型ホログラム評価結果			
	BPFL-助重合性化合物(a)	化合物(b)	DYE-1	DPI・CF ₃ SO ₃	TPS・SbF ₆	高分子結合剤		膜厚(μm)	回折光ピーク波長(nm)	回折効率(%)	屈折率鉛筆変調硬度
1	BPFL-A, 900	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	20.0	504	73	0.0088 2H
2	BPFL-A, 900	CAT-2, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	16.6	506	83	0.0128 H
3	BPFL-B, 900	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	17.8	508	82	0.0117 H

15

(9)

16

20

30

40

表-2

【0044】
【表3】

【表2】

比較例	感光性組成物組成(mg)						溶解・分散に使用した溶媒 (mg)	反射型ホログラム評価結果			
	BPFL-助重合性化合物(b)	DYE-1	DP1・CF ₃ SO ₃	TPS・SbF ₆	高分子結合剤	膜厚(μm)		回折光ピーク波長(nm)	回折効率(%)	屈折率変調	
1	—	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	16.8	—	0	0
2	900	—	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	17.4	504	~2	~0
3	900	CAT-3, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	17.9	504	~1	~0

特開平6-301322

16

表-3

比較例	感光性組成物組成(mg)						溶解・分散に 使用した溶媒 (mg)	反射型ホログラム評価結果				備考
	ラジカル重合性化合物(a)	カチオン重合性化合物(b)	DYE-1	DPI・ CF_3SO_3	TPS・ SbF_6 結合剤	高分子		膜厚 (μm)	回折光ビ- 波長(nm)	回折効率屈折率 (%)	変調	
4	AEPM, 900	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	15.5	520	20	0.0043	
5	AEPM, 900	CAT-2, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	15.8	521	17	0.0039	
6	AEPM, 450 BAPP, 450	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	13.4	519	14	0.0041	
7	AEPM, 450 BAPS, 450	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	14.6	510	12	0.0035	白濁
8	BPFL-C, 900	CAT-1, 900	5	60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	15.7	—	—	—	透明白濁のため 記録不可

【0045】実施例4、5

ここでは、ラジカル重合性化合物(a)はBPFL-Aに固定し、成分(b)として可塑剤を使用して反射型ホログラムを作製した例を示す。光ラジカル重合開始剤系(c)としてはDYE-1とジフェニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルホン酸塩(DPI・ CF_3SO_3)の組合せを用いた。第一露光は全て514.5nmで30秒間行った。

【0046】表-4に各成分の配合量とホログラムの評 50

価結果を示す。いずれの例においても実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0047】但し、実施例4、実施例5についてはカチオン重合性化合物を用いていないため、実施例1、実施例2に比べて皮膜強度が著しく劣る。

【表4】

表-4

実施例	感光性組成物組成(mg)				溶解・分散に 使用した溶媒 (mg)	反射型ホログラム評価結果			
	BPFL-A	成分(b)	DYE-1	DPI・ CF ₃ SO ₃		膜厚 (μ m)	回折光ピーク 波長(nm)	回折効率 (%)	屈折率 変調 硬度
4	900	PLA-1,900	5	60	DCE 1500 MEK 1500	16.8	502	54	0.00776 B 以下
5	900	PLA-2,900	5	60	DCE 1500 MEK 1500	17.8	500	75	0.01024 B

10

20

30

【表5】

表-5

実施例	感光性組成物組成	ホログラム 型式	膜厚 (μ m)	回折光ピーク 波長 (nm)	回折効率 (%)	屈折率 変調
6	実施例-1からP-1を除いた配合	反射	15.2	507	47	0.0076
7	実施例-2からP-1を除いた配合	反射	16.7	509	58	0.0083
8	実施例-2に同じ	透過	17.4	505	70	0.0078
9	実施例-4に同じ	透過	16.5	516	78	0.0090

【0048】実施例6、7

ここでは、高分子結合剤P-1を使用しない限りは全て実施例1、実施例2と同様の条件で行って反射型ホログラムを作製した。表-5に各成分の配合量とホログラムの評価結果を示す。いずれの例においても実用範囲ある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0049】実施例8、9

ここでは、透過型ホログラムを作製した例を示す。試験板は実施例2、実施例4と同じものを用いた。表-5に得られたホログラムの評価結果を示す。いずれの例においても実用範囲にある無色透明な透過型ホログラムが得られた。

【0050】

【0051】実施例10

ここでは、実施例1におけるDYE-1に変えてDYE-2を使用し、第1露光としてアルゴンイオンレーザーの488.0nmの光(1つの光束で光強度1.00mW/cm²)を30秒間露光した以外は全て実施例1と同様の条件で行って、青色光を回折する反射型ホログラムを作製した。表-6に得られたホログラムの評価結果を示す。実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0052】実施例11

ここでは、実施例1におけるDYE-1に変えてDYE-3を使用し、第1露光としてヘリウムネオンレーザーの632.8nmの光(1つの光束で光強度0.15mW/cm²)を6

40

50

0秒間露光した以外は全て実施例1と同様の条件で行って、赤色光を回折する反射型ホログラムを作製した。表-6に得られたホログラムの評価結果を示す。実用範囲にある無色透明な反射型ホログラムが得られた。

【0053】

【表6】

実施例	感光性組成物組成(mg)					反射型ホログラム評価結果			
	BPFL-助剤イオン重合化合物(b)	開始剤系(c)	TPS・SbF ₆	高分子結合剤	溶解・分散に使用した溶媒 (mg)	膜厚 (μm)	回折光ピーク波長(nm)	回折効率率 (%)	屈折率 変調
10	900 CAT-1, 900	DYE-2, 5 DPI・CF ₃ SO ₃ , 60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	18.4	481	63	0.0077
11	900 CAT-1, 900	DYE-3, 8 DPI・CF ₃ SO ₃ , 60	80	P-1, 500	DCE 1500 MEK 1500	17.7	622	72	0.0126

10

20

30

40

*

◎ラジカル重合性化合物(a)

- ・BPFL-A……9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン (1.594)
- ・BPFL-B……9,9-ビス(3-エチル-4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン (1.587)
- ・BPFL-C……9,9-ビス(4-アクリロキシフェニル)フルオレン

*【0054】尚、上記実施例1～実施例11、比較例1～比較例8、及び表-1～表-6において表記された化合物の略称は以下の通りである。屈折率はアッペ屈折率計を用いて測定した。

【0055】

(1. 612)

・AEP M ……ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタン

(1. 539)

・BAPP ……2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-アクリロキシエトキシ

(1. 590) フェニル)プロパン

・BAPS ……4,4'-ビス(アクリロキシエトキシエチルチオ)フェニルス

(1. 632) ルフィド

【0056】

◎成分(b)

・CAT-1 ……3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ
シクロヘキサンカルボキシレート

(1. 498) 「ユニオンカーバイト社、UVR-6110」

・CAT-2 ……ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル

(1. 487) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-411」

・CAT-3 ……ジブromoフェニルグリシジルエーテル

(1. 601) 「ナガセ化成工業、デナコールEX-147」

・PLA-1 ……アジピン酸ジエチル

(1. 426)

・PLA-2 ……セバシン酸ジエチル

(1. 434)

【0057】◎光ラジカル重合開始剤系(c)、光カチオン
重合開始剤系(d)・DYE-1 ……3,9-ジエチル-3'-カルボキシ
メチル-2,2'-チアカルボシアニン、ヨウ素塩・DYE-2 ……3,3'-カルボニルビス(7-ジエ
チルアミノクマリン)・DPI・CF₃SO₃ ……ジフェニルヨードニウム・ト
リフルオロメタンスルホン酸塩・DYE-3 ……2-[3-(3-エチル-2-ベンゾ
チアゾリデン)-1-プロベニル]-6-[2-(3-エチ
ル-2-ベンゾチアゾリデン)エチリデンイミノ]-3-
エチル-1,3,5-チアジアゾリウム・ヨウ素塩・TPS・SbF₆ ……チバガイギー社製、トリアリール
スルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート系化合物

【0058】◎その他

*・P-1 ……メチルメタクリレート/エチルアクリレ

ト/アクリル酸の共重合体(共重合比=45/49/6)

DCE ……ジクロロエタン

MEK ……メチルエチルケトン

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1露光における反射型ホログラムの記録方
法の概略図を示す。【図2】 第1露光における透過型ホログラムの記録方
法の概略図を示す。

【符号の説明】

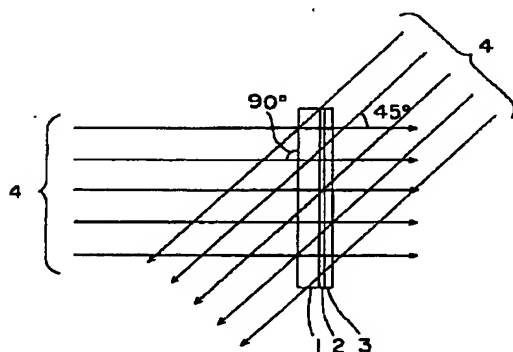
1 ガラス板

2 記録層

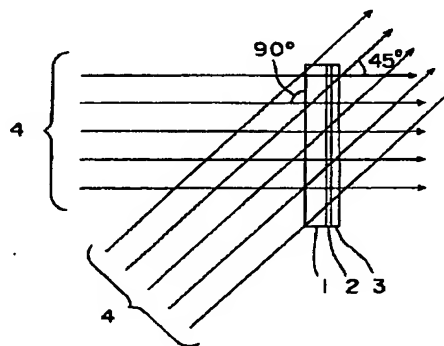
3 ポリエチレンフィルム

4 スペーシャルフィルターを通して得られたレーザー
の平行光

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成6年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 成分(b)が常温で液状の化合物である請求項1記載の組成物。